



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 58045272 A

(43) Date of publication of application: 18 . 03 . 83

(51) Int. Cl.

C09D 11/00

(21) Application number: 56142430

(22) Date of filing: 11 . 09 . 81

(71) Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(72) Inventor: KOBAYASHI TATSUHIKO  
KITAMURA SHIGEHIRO(54) INK COMPOSITION FOR INK JET RECORDING  
AND INK JET RECORDING METHOD

COPYRIGHT: (C) 1983, JPO &amp; Japlo

## (57) Abstract:

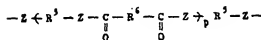
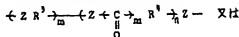
**PURPOSE:** The titled ink composition, consisting of polymeric latex particles consisting of a polyurethane polymer containing a dye and an aqueous medium for dispersing the particles, having a high concentration, capable of giving printed dots of improved roundness, and having improved storage stability.

**CONSTITUTION:** A composition obtained by mixing polymeric latex particles consisting of a polyurethane polymer, containing a dye, preferably a hydrophobic dye, and having a particle diameter of preferably 0.02W0.5 $\mu$ , and an aqueous medium necessary for dispersing the particles. The polyurethane latex preferably consists of a polyurethane derived from a polyol component which is a prepolymer (mixture) having two or more terminal hydroxyl groups and a molecular weight of 300W20,000 and repeating units of a lower alkyl ether, etc, and an isocyanate component of the formula (R is alkyl, arylene, alkylene bisarylene, etc.).

O - C - C - N - R - N - C - C - O



ン基、アルキレンビスアリーレン基、又はアリーレンビスアルキレン基を被わし、 $R^1$ は



を被わし、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立してアルキレン基及び置換アルキレン基からなる群から選択され、 $R^1$ は炭素原子数2～10のアルキレン基を被わし、 $R^2$ は炭素原子数2～10のアルキレン基又はアリーレン基を被わし、各Zはそれぞれ独立して—O—又は—NH—を被わし、p及びqはそれぞれ独立に2～500の整数を被わし、mは0又は1を被わし、rはジオール成分の0～90モル%であり、sはγに対応して100～10モル%であり、tは1.1～2.0である。)で被わされることを特徴とする、特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項又は第5項記載のインクジエツト記録用インク組成物。

イソシアネート成分から誘導されたポリウレタンからなることを特徴とする、特許請求の範囲第7項又は第8項記載のインクジエツト記録方法。

99 ポリオール成分が、少なくとも2個のヒドロキシ末端基及び300～20,000の分子量を有し、反置単位が低級アルカニール又は低級アルカニルエステルである1種のプレポリマー又はプレポリマー混合物であることを特徴とする、特許請求の範囲第9項記載のインクジエツト記録方法。

99 イソシアネート成分が、式：



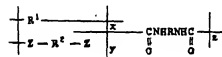
(式中、Rはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレンビスアリーレン基又はアリーレンビスアルキレン基を被わし、)で被わされることを特徴とする、特許請求の範囲第9項記載のインクジエツト記録方法。

99 ポリウレタンラテックスが、式：

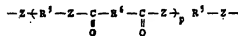
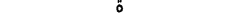
(7) ノズルと通過している圧力室をインク組成物で満たし、該圧力室はその壁の少なくとも一部を電気静電換装手段により変形せしめ得るよう構成され、電気的駆動パルスが印加される時、前記電気静電換装手段の作動により前記圧力室の壁を内方に変位させ、該圧力室の内部体積を急激に減少せしめ、該圧力室内のインク組成物の量の一部を一箇のインク滴として、ノズルから記録媒体方向に噴射させ、一駆動パルスに対して一箇のインク小滴の噴射後、前記圧力室の容積を復元させて、最初インクの平衡状態に復元せしめるインクジェツト記録方法であつて、前記インク組成物が染料を含有したポリウレタンラテックス粒子および該粒子を分散するのに必要な水性媒体からなることを特徴とするインクジェツト記録方法。

(8) 染料が水性染料であることを特徴とする、特許請求の範囲第7項記載のインクジェツト記録方法。

(9) ポリウレタンラテックスがポリオール成分と



(式中、Zはアルキレン基、ヘテロ原子を含むアルキレン基、脂環式アルキレン基、アリーレン基、アルキレンビスアリーレン基、又はアリーレンビスアルキレン基を被わし、 $R^1$ は



を被わし、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立してアルキレン基及び置換アルキレン基からなる群から選択され、 $R^1$ は炭素原子数2～10のアルキレン基を被わし、 $R^2$ は炭素原子数2～10のアルキレン基又はアリーレン基を被わし、各Zはそれぞれ独立して—O—又は—NH—を被わし、p及びqはそれぞれ独立に2～500の整数を被わし、mは0又は1を被わし、rはジオール成分の0～90モル%であり、sはγに對

応して100~10モル%であり、 $\epsilon$ は1.1~2.0である。)で表わされることを特徴とする、特許請求の範囲第7項、第8項、第9項、第10項又は第11項記載のインクジェット記録方法。

### 3.発明の詳細を説明

本発明はインクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法に関するものである。更に詳しくは、染料を含有したポリマータラックス粒子からなるインクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法に関するものである。

インクジェット記録法は、インク液を噴霧してインク滴を記録媒体に噴射することによつて、記録ヘッドを記録媒体に接触させることなく、情報を記録するもので、記録中騒音がなく、高速記録が可能であり普通紙に記録できる等のために従来プリンターなどに採用され、近年急速に普及している。

従来、知られているインクジェット記録方式としては、加圧強制噴霧電圧制御方式、電界制御

方式、2値制御方式および抵抗角制御方式等を含む。)、静電加減速、オンデマンドタイプの圧力バルス調整等がある。即ち、容器の内部液体の急激な減少、或いは一定の圧力で吐出すか又は吸引することによつて噴射するインクジェット方式又はノズルと対向電極との間に信号電圧を印加してインクをノズルから静電的に加速噴出するインクジェット方式或いは超音波の振動によりミストを発生させるインクミスト方式が知られている。

この種のインクジェット記録方式或いはインクミスト記録方式に用いられるインク組成物として求められる特性は、

- 1) 記録に必要な充分な濃度を有すること、
- 2) 噴射ノズル内において凝結乾燥(詰り)しないこと、
- 3) 紙上においてインク液滴が付着形成され乾燥、直ちに乾燥すること、
- 4) 記録されたインクが水や汗で滲みを生じたり印刷部が消失したりしないこと、および
- 5) 保存により物性の変化或いは沈降物等を生じ

ないこと、

等である。

従来から、インクジェット記録用インク組成物としては、例えば、水可溶性の酸性染料や塩基性染料を水に溶解し、緩衝剤、防腐剤等の添加物を加えてなるインク組成物等が知られている。しかしながら、これらのインク組成物は、染料が水可溶性であるため、記録されたインクが水や汗で滲みを生じたり、印刷部が消失したりする欠点を有していた。また、これらのインク組成物はカラー記録に関しては、互いに混り合うことによつて色にじむという欠点を有していた。

これに対して、染料を含有させたポリマータラックスからなるインク組成物が知られている。例えば、特開第54-146109号公報には、水性染料を含有したビニル重合体炭酸粒子と、水溶性染料を溶解した水性媒体からなるインク組成物が開示されている。また、特開第55-139471号公報には、水不溶性ビニルポリマータラックス粒子内に分散染料を含ませた状態で存在さ

せるインク組成物が開示されている。

これらのインク組成物は、水可溶性染料のみからなるインクと比べ、染料がポリマータラックスに保護されているために、水や汗により滲みを生じたりすることがなく、光沢が付与されるため、印字品質が向上する利点を有している。

しかしながら、ビニルポリマータラックスは、染料の含浸量が少なく、また、含浸保存性も充分でなかった。そのうえ、上述の2つの弊の如くに、印字ドットの濃度を上げるために、媒体中に染料を存在させた場合には、確かに充分なドット濃度は得られるが、逆に滲みの発生が起きて印字ドットの真円度が損なわれるという欠点を有していた。

本発明の目的は、従来のラタラックスを用いたインク組成物における、上記欠点を除去することであり、高濃度を有し、すぐれた真円度の印字ドットを与え、しかも保存安定性の良好なインクジェット記録用インク組成物およびインクジェット記録方法を提供することである。

本発明の上記目的は、染料を含有したポリマ-

ラテックス粒子および該粒子を分散するのに必要な水性媒体からなるインクジェット記録用インク組成物において、前記ポリマーラテックス粒子がポリウレタンポリマーからなることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物によつて達成される。

また、本発明の上記目的を達成する記録方法は、染料を含有したポリマーラテックス粒子および該粒子を分散するのに必要な水性媒体からなるインクジェット記録用インク組成物であつて、前記ポリマーラテックス粒子がポリウレタンポリマーからなることを特徴とするインクジェット記録用インク組成物を用い、ノズルと連通している圧力室を該インク組成物で満たし、該圧力室はその壁の少なくとも一部を電気機械変換手段により変形せしめ得るように構成され、電気的駆動パルスが印加される時、前記電気機械変換手段の作動により前記圧力室の壁を内方に変位させ、該圧力室の内部体積を急激に減少せしめ、該圧力室内の前記インク組成物の一部の部分を一面のインク滴として、

ノズルから記録媒体方向に噴射させ、一駆動パルスに対して、一面のインク滴の噴射後、前記圧力室の容積を復元させて、最初のインクの平衡状態に復元せしめるインクジェット記録方法である。

本発明によれば、高濃度でしかも安定なジェット記録可能なインクジェット記録用インク組成物が得られる。

一般に、ポリウレタンラテックスは、ビニルポリマーラテックスに比べ、特に疎水性染料の含浸率が高い。すなわち、ラテックス重量当り多くの疎水性染料を長期間に亘り安定に含浸することができる。さらにラテックス分散系インク組成物においては、ラテックス粒子濃度を増やすと分散安定性は極端に低下し、そのため、染料含浸率の低いビニルポリマーラテックスでは、高濃度で安定なインク組成物をつくることは非常に困難である。

また、ポリウレタンラテックスは、ビニルポリマーラテックスと比較して、広範囲種類の疎水性染料を含浸できるので、カラーインクジェット用のインク組成物に特に適している。

ビニルポリマーラテックスの場合には、染料の種類を変えた場合にポリマー組成を変えなければならぬことが多いが、ポリウレタンラテックスの場合には実質的に同一組成のラテックスで充分であり、染料に対する許容性が広い。

さらに、ポリウレタンラテックスは、疎水性染料の含浸保存安定性がすぐれている。インクジェット記録の場合、インク噴射ノズルの直径が5.0  $\mu\text{m}$ ～10.0  $\mu\text{m}$ と小さく、インク組成物の析出物、異物には最大の注意を払わなければならないが、ビニルポリマーラテックスでは経時変化により短期間の内に析出する疎水性染料も、ポリウレタンラテックスを用いれば、長期間の保存においても充分安定に存在しうることからインクジェット記録用インク組成物のポリマーラテックスには、ポリウレタンラテックスが好適であり、求める特性を具備させることができる。

以下、ポリウレタンラテックスについて詳述する。

好ましいポリウレタンポリマーはポリオール成

分及びイソシアネート成分から誘導される。ポリオール成分は下記の成分から成る：

(a) 少なくとも2個のヒドロキシ基を有し、反復単位が300～20,000の分子量を有し、反復単位が低級アルキルエーテル又は低級アルキルエステルである1種のプレポリマー又はプレポリマー混合物、存在するポリオールに対して10～100モル%、及び

(b) 正電荷又は負電荷を与える官能基を有するか又は有しない低分子量ジオール、存在するポリオールに対して50～100モル%。

イソシアネート成分は式：



(式中Bはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アルキレンビスアリーレン基又はアリーレンビスアルキレン基を被覆す)に一致する。

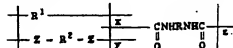
特に好ましいポリウレタンラテックスはカプロラクトン含有プレポリマーから誘導される。有用なポリウレタンラテックスは、例えば米国特許第

2,9 6 8,5 7 5 号、同第 3,2 1 3,0 4 9 号、同第 3,2 9 4,7 2 4 号、同第 3,5 6 5,8 4 4 号、同第 3,3 8 8,0 8 7 号、同第 3,4 7 9,3 1 0 号及び同第 3,4 7 3,4 8 4 号明細書に記載されている。一般に、ポリウレタンラタツクスはジイソシアネートと 2 個の活性水素原子を有する有機化合物との反応生成物であるプレポリマーの連鎖を延長することによって製造される。2 個の活性水素原子を有する有機化合物の有用なものはポリアルキレンエーテルグリコール、アルキド樹脂、ポリエステル及びポリエステルアミドである。ポリウレタンラタツクスは一般に、プレポリマーを乳化し、次に連鎖延長剤、例えば水の存在でプレポリマーの連鎖を延長することによって製造される。

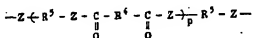
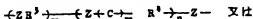
有用なポリウレタンラタツクスは中性であるか又は陰イオン或いは陽イオンにより安定化される。陰イオン又は陽イオンで安定化されたポリウレタンラタツクスはポリウレタンに電荷を有する基を結合させることによって形成される。ラタツクスに負電荷を与えるのに有用な基としては、カルボキ

シレート、スルホネート等がある。有用な反復単位はこれらの活性官能基を有するポリオールモノマー、例えば 2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン等から誘導される。ラタツクスに正電荷を与えるのに有用な基としては、第四級アミン、スルホニウム塩、ホスフィネート等がある。有用な反復単位は第三級アミン基又はチオ官能基を有するポリオールモノマー、例えば N-メチルジエタノールアミン、2,2'-チオエタノール等から誘導される。陰イオンで安定化されたポリウレタンラタツクス及び陽イオンで安定化されたポリウレタンラタツクスの有用なもの例は、米国特許第 3,4 7 9,3 1 0 号明細書に記載されている。特に有用なラタツクスは陽イオンで安定化されたラタツクス、例えば米国特許第 3,8 7 3,4 8 4 号明細書に記載されているラタツクスである。

好ましいポリウレタンラタツクスは：



〔式中 R は炭素原子数約 2~40 個のアルキレン基、環状のようなヘテロ原子を含むアルキレン基、脂環式アルキレン基、例えばシクロヘキシル基、アルキレンビスシクロヘキシル及びイソボロン-1,4-ジイル、未置換及び置換アリーレン基、例えばフェニレン基、ナフチレン基及びトリレン基、アルキレンビスアリーレン基、アリーレンビスアルキレン基を意味し、これらの基は好ましくは 6~15 個の炭素原子を有し、R<sup>1</sup>は



を意味し、R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>及び R<sup>3</sup>はそれぞれ独立に炭素原子数 2~10 個のアルキレン基、シクロアルキレンビス(オキシアルキレン)基、例えば 1,4-シクロヘキシルビス(オキシエチレン)基、アリーレンビスアルキレン基、例えばフェニレンビスエチレン基及びアルキレン部分に約 2~5 個の炭素原子を有する、反復単位 2~500 のポリ(

アルキレンオキシド)の残基から成る群から選択され、R<sup>1</sup>は炭素原子数約 2~10 のアルキレン基を意味し、R<sup>2</sup>は炭素原子数約 2~10 のアルキレン基又はアリーレン基を意味し、各 Z はそれぞれ独立に 0---又は---NH---を意味し、p 及び m はそれぞれ独立に 2~500 の整数を意味し、m は 0 又は 1 を意味し、p はジオール成分の 0~90 モル%であり、x はアに对应して 100~10 モル%であり x は 1.1~2.0 である〕を意味されるプレポリマーから誘導される。

イソシアネートの最少量は、プレポリマーの両末端に末端イソシアネート基を生ずるのにちょうど充分な量、即ちジオール 1 モルに対して 1 モルより少し多いジイソシアネート、即ち x=1 である。この比がジオール 1 モルに対し 2 モルに近いジイソシアネートになるのが有利である。

特に有利なポリウレタンラタツクスはグリコールで末端が保護されたポリカプロラクトンから誘導される。これらのポリウレタンは m が 1 であり、Z が 0---である前記式で表わされる。

ポリオール及びジシアンネートとしては種々のものを使用することができ、有用なポリオールは下記のものである。

(1) ジオール、例えば炭素原子数2~10個のアルキレンジオール、アリーレンジオール、例えばヒドロキノン及び式：



(式中Rはアルキレン基を要せず)のポリエーテルジオール、例えばポリ(プロピレン)グリコール、例えばPluracol P-2010<sup>TM</sup>、Pluracol P-1010<sup>TM</sup>(BASF社より市販されている)及びNiox PPG 2023<sup>TM</sup>(ユニオン・カーバイト社から市販されている)。

(2) トリオール、例えばグリセロール、2-エチル-2-ヒドロキシ-メチル-1,3-プロパンジオール、1,1,1-トリメチロールプロパン及び1,2,6-ヘキサントリオール、及び

(3) テトラオール、例えばペンタエリスリトール、これより高級のポリオール、例えばソルビトール及び前記多価アルコールのポリ(オキサンアルキレン

)誘導体。

その他の好ましいポリオールとしては、末端に水酸基を有し、炭化及び含水率の低い分子量約500の線状ポリエーテル、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドとジアミン、例えばエチレンジアミンとのブロックポリマー及び末端に水酸基を有するコポリマーがある。

本発明に用いられる有用な代表的ジシアンネートとしては、2,4-及び2,6-トリスチンシアネート、ジアニルメタン-4,4'-ジシアンネート、ポリメチレンジアニルジシアンネート、ビス(イソシアネートシクロヘキサール)メタンジシアンネート、1,5-ナフタレンジシアンネート、1,6-ヘキサメチレンジシアンネート、ビス(イソシアネートシクロヘキサール)メタンジシアンネート、1,5-ヘキサレンジシアンネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジシアンネート及びキシレンジシアンネートである。

プレポリマーは一般にポリオール及びジシアンネートを室温以下に攪拌しながら混合すること

によつて製造する約25~110℃の温度が有用である。反応を溶剤の存在で、場合により触媒の存在で実施するのが有利である。有用な溶剤はナフテン及びエステル、脂肪族炭化水素溶剤、例えばヘプタン、オクタン等及び脂肪族炭化水素、例えばメチルシクロヘキサンである。有用な触媒は第三級アミン、酸及び有機金属化合物、例えばトリエチルアミン、塩化第一錫及びジ- $\alpha$ -ブチル錫ジラウレートである。ポリオール及びイソシアネートが液体であり、かつプレポリマーも液体である場合には、有機溶剤は必須ではない。

プレポリマーを製造した後、プレポリマーを乳化し、水の存在で連続膜を成長させることによりラテックスを作る。プレポリマーの乳化は界面活性剤の存在で行なうことができる。プレポリマーが電荷を有する基を含む場合には、更に界面活性剤を加える必要はない。プレポリマーの連続膜は乳化したプレポリマーに連続膜成長を添加することによつて行なわれる。

有用な連続膜成長剤は活性水素原子を有する官能

基を少なくとも2個有する化合物である。代表的な例として、水、ヒドロジン、第一級及び第二級ジアミン、アミノアルコール、アミノ酸、オキソ酸、ジオール又はこれらの混合物が挙げられる。有利な連続膜成長剤は水並びに第一級及び第二級ジアミンである。有利なジアミンは1,4-シクロヘキサジエンビス(メチルアミン)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等である。連続膜成長剤の量は一般にプレポリマーのイソシアネート当量に等しい。

本発明において好ましく用いられるポリウレタンラテックスの粒子径は0.01 $\mu$ ~1.0 $\mu$ であり、特に0.02 $\mu$ ~0.5 $\mu$ が好ましい。

本発明で用いられる染料はポリウレタンラテックスに含有可能なものであればいかなるものでもよいが、特に水溶性染料が好ましい。用いられる水溶性染料としては有機溶剤に溶解性のモノアゾ系、アントラキノン系、金属錯塩型モノアゾ系、ジアゾ系、フタロシアニン系、トリアルメタン系、その他の染料、昇華性染料及び有機顔料がも

けられる。

以下に本発明で用いられる親水性染料の例を色別に示す。

#### 黄色系：

C. I. Solvent Yellow 19 (C. I. 13900A), C. I. Solvent Yellow 21 (C. I. 18690), C. I. Solvent Yellow 61, C. I. Solvent Yellow 80, Aizen Spilen Yellow GRH Special (保士谷化学工業株式会社製), Diarsin Yellow F (三愛化成工業株式会社製), Diarsin Yellow A (三愛化成工業株式会社製), Yellowfluor G (住友化学工業株式会社製)。

#### 橙色系：

C. I. Solvent Orange 1 (C. I. 11920), C. I. Solvent Orange 37, C. I. Solvent Orange 40, Diarsin Orange K (三愛化成工業株式会社製), Diarsin Orange G (三愛化成工業株式会社製), Sumiplast Orange 3G (住友化学工業株式会社製)。

式会社製)。

#### 紫色系：

C. I. Solvent Violet 8 (C. I. 42535B), C. I. Solvent Violet 21, Diarsin Violet A (三愛化成工業株式会社製), Diarsin Violet D (三愛化成工業株式会社製), Sumiplast Violet RR (住友化学工業株式会社製)。

#### 青色系：

C. I. Solvent Blue 2 (C. I. 42538), C. I. Solvent Blue 11 (C. I. 61525), C. I. Solvent Blue 25 (C. I. 74350), C. I. Solvent Blue 36, C. I. Solvent Blue 55, Aizen Spilen Blue GRH (保士谷化学工業株式会社製), Diarsin Blue G (三愛化成工業株式会社製), Diarsin Blue C (三愛化成工業株式会社製), Diarsin Blue J. A. H. K. N (三愛化成工業株式会社製), Vail Fast Blue #2604 (オリエント化学工業株式会社製)。

#### 藍色系：

#### 赤色系：

C. I. Solvent Red 8 (C. I. 12715), C. I. Solvent Red 81, C. I. Solvent Red 82, C. I. Solvent Red 84, C. I. Solvent Red 100, Orient Oil Scarlet #308 (オリエント化学工業株式会社製), Salden Red 3B (中外化成株式会社製), Diarsin Red S (三愛化成工業株式会社製), Sumiplast Red AS (住友化学工業株式会社製), Diarsin Red K (三愛化成工業株式会社製), Sumiplast Red 3B (住友化学工業株式会社製), Diarsin Red EL (三愛化成工業株式会社製), Diarsin Red H (三愛化成工業株式会社製), Diarsin Red LM (三愛化成工業株式会社製), Diarsin Red G (三愛化成工業株式会社製), Aizen Spilen Red GRH Special (保士谷化学工業株式会社製)。

#### 桃色系：

Diarsin Pink M (三愛化成工業株式会社製), Sumiplast Pink B. FF (住友化学工業

C. I. Solvent Green 3 (C. I. 61565)。

#### 茶色系：

C. I. Solvent Brown 3 (C. I. 11360), Diarsin Brown A (三愛化成工業株式会社製)。

#### 黒色系：

C. I. Solvent Black 3 (C. I. 26150), C. I. Solvent Black 5 (C. I. 50415), C. I. Solvent Black 7 (C. I. 50415), C. I. Solvent Black 22, C. I. Acid Black 123 (C. I. 12195), Sumisel Black AB sol (住友化学工業株式会社製), Vail Fast Black #1802 (オリエント化学工業株式会社製)。

以上述べた親水性染料は代表的な一例であつて、例えば顔料顔料白炭用零真材料、拡散転写用零真材料に使用される親水性染料も本発明において有効に使用される。

さらに、本発明に使用される親水性染料は、色素顔料の形でビニルポリマーラテックス中に分



散し、その後、加熱処理、pH変化あるいは染色剤を添加する等の物理的、化学的手段により前記色素前駆体を染料にしたものであつてもよく、この色素前駆体の一例としては写真用カプラーが、染色剤としては写真用現像剤が挙げられる。

本発明に用いられる染料を含有したポリウレタラタフクスは種々の方法で製造することができる。具体的方法としては、米国特許第4,199,363号明細書、英国特許公開第2,003,486号、特開昭53-137131号、特開昭55-50240号公報等の親水性物質をビニルポリマーラタフクスに含浸させる方法を挙げることができる。これらの方法に準じてビニルポリマーラタフクスの代りに、ポリウレタラタフクスを用いばよい。すなわち、まず染料(以下、親水性染料を代表させて説明する。)を適量の水混和性有機溶媒に溶かすことによつて親水性染料の溶液を作り、次に、この溶液に、ポリウレタラタフクスを混合させた後、最後に水混和性溶媒を除去し、ラタフクス粒子中に親水性染料を含浸させる方法

が挙げられる。

特に好ましい方法としては、次の方法が挙げられる。まず、ポリウレタラタフクスに水混和性有機溶媒を混合する。次に、この溶液に親水性染料を固体あるいは液体のまま添加し、攪拌を行く。そして親水性染料のみの固相あるいは液相がなくつたら、最後に水混和性有機溶媒を除去し、ラタフクス粒子中に親水性染料を含浸させる方法である。

有用な水混和性溶媒としては、アセトン、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルホルムアミド、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の溶媒が挙げられる。

ラタフクス粒子に親水性染料を含浸させる好ましい方法を詳細に説明した。しかし他の方法も使用できることは明らかである。例えば、親水性染料及びポリウレタラタフクスを、親水性染料がポリウレタラタフクスの製造に使用するモノマ

ー又はプレポリマーに可溶性であるように選択する。溶解した親水性染料を用いてプレポリマーの連鎖を延長すると、本発明に用いることができる親水性染料を含有したポリウレタラタフクスが得られる。

本発明に用いられる親水性染料を含有したポリウレタラタフクスには、必要に応じて、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤等の染料安定剤、その他の添加剤を親水性染料と共に含有させてもよい。

本発明の親水性染料を含有したポリウレタラタフクスにおけるラタフクス粒子：親水性染料の重量比は、0.5～20：1が好ましく、0.5～5：1が特に好ましい。

このような、親水性染料を含有したポリウレタラタフクス粒子のインク組成物中の濃度としては、インク組成物全体を100重量部として0.5～10重量部であることが、印字品質および安定性を考える上で好ましい。

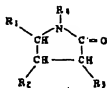
本発明のインク組成物は、前記した方法で得られた親水性染料を含有したポリウレタラタフ

クスの水性分散液に、インク組成物として必要な凝固剤、防カビ剤、界面活性剤、チネート剤、pH調整剤等を添加することによつて得ることができる。しかしこれらの添加剤は、親水性染料を含浸する前にポリウレタラタフクス液に加えておくこともできる。特に凝固剤を親水性染料の含浸前にラタフクスに添加する方法は高粘度のインクを得るのに有利である。

凝固剤はインク全体の蒸気圧を下げ、インク中の水分の蒸発を減速させるとともに親水性染料を含有したポリウレタラタフクス粒子をある程度分散することにより、ノズルオリフィスの目詰りを防止する。従つて、まず水に対する溶解性がよく、低水性があり、しかも、ポリウレタラタフクス粒子の分散力の高い凝固剤が好ましい点から、脂肪族多価アルコール類、脂肪族多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体類、脂肪族多価アルコール類のアセテート誘導体類が優れている。具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリ

コール、ポリエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノエーテル、エチレングリコールモノエーテル、ジエチレングリコールモノエーテル、ジエチレングリコールモノエーテル、ジエチレングリコールモノエーテル、ジエチレングリコールモノエーテル、トリエチレングリコールモノエーテル等の多価アルコール類のアルキルエーテル誘導体、エチレングリコールモノエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエーテルアセテート、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート等の多価アルコールのアセテート誘導体類がある。また上記の多価アルコール類、多価アルコールのアルキルエーテル誘導体類、多価アルコールのアセテート誘導体類の混合物も用いることができる。

これらの界面剤のうち、HLB値が9.5以下のものは普通紙への浸透性がよく浸透性界面剤として用いると、紙上での乾燥性のよい速乾性インクを得ることができる。また、この場合にもHLB値



( $R_1, R_2, R_3, R_4$ はアルキル基である。)

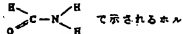
て示されるN-アルキル-2-ピロリドン類を添加することも可能で、これらの組成成分を1~30重量部添加することにより、ノズルファインでの目詰り防止効果が向上することが認められている。長期保存のため、細菌やカビの発生を抑制する為の防カビ剤としてソキシソ、デヒドロ酢酸ナトリウム等の既知の防カビ剤を用いることができる。また、インクのぬれを改良するためや、ラテックス粒子の分散安定性を向上させるために界面活性剤を用いることができる。好ましい界面活性剤は即ちラテックス及び水性染料に左右され、場合により陽イオン性、陽イオン性、非イオン性又は低塩陰イオン-非イオン性である。好ましい界面活性剤としては、長鎖ジオールのポリエ

酸9.5を超える界面剤を用いることが好ましい。

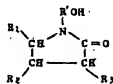
浸透性界面剤として特に好ましいものは、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等の多価アルコール類のジアルキルエーテル誘導体類である。

本発明においては、5~50重量部の界面剤、5~70重量部の浸透性界面剤を添加するのが好ましく、この範囲であれば粘度も任意に調整することができる。

又、本発明に



アミド、



( $R$ はアルキレン基、 $R_1, R_2, R_3$ はアルキル基である。)

N-ヒドロキシアルキル-2-ピロリドン類

テレングリコールエーテル、長鎖アルキル及び環状エスルの第四級アミンニウム塩、第三級アミン塩又はアルキロールアミン塩、アルキルホルホン酸、アルキルアリールホルホン酸及びその塩、高分子量有機酸のアルカリ金属塩等がある。非イオン性界面活性剤、例えばポリオキシエチレン及びポリ(プロピレングリコール)及びノニルフェノキシポリエチレンオキシエタノールは特に好ましい。

これらの界面活性剤の添加量は一般にインク組成全量に対して1重量%以下であるが、特に0.05~0.1重量%の範囲であることが好ましい。

また、インクが容器保存中もしくはノズル滴留中に主として空気中の炭酸ガス吸収より受けるpH変化を防ぐ目的で塩の無機あるいは有機界面剤を添加することができる。望ましいものとしては、例えば炭酸ナトリウムや炭酸カリウム等の炭酸塩があげられるが、これらの添加量は実用的にはインク組成全量に対して、0.1~5重量%が適当であり、好ましくは0.1~2重量%が適当である。

また、インク組成物中の金属および金属イオンをマスキングする目的で種々のキレート剤を添加することができる。代表的なものとしては、グルコン酸ナトリウム、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、同二ナトリウム塩、同三ナトリウム塩、同四ナトリウム塩及びジエチレントリアミノペンタ酢酸のナトリウム塩などがあげられる。

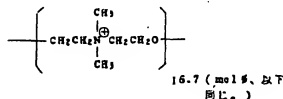
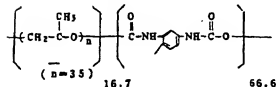
以下、実施例を挙げて、本発明を説明するが、これらの実施例は、本発明を更に具体的に説明するものであり、実施の態様がこれにより限定されるものではない。

なお、本実施例で用いたポリウレタンラテックスは、すべて米国特許第3,873,414号明細書に記載されている方法で製造したものである。

#### 実施例1

下記組成を有するポリウレタンラテックス(固相分濃度6重量%) 100gにアセトン100gと酢酸エチル10gを加えスターラーでの攪拌下にC.I. Solvent Blue 2 (C.I. No. 42563B) 6gを徐々に加えた。均一に溶解してからエバポ

レーターにて溶剤を除去し、染料濃度6重量%の水性分散液を得た。

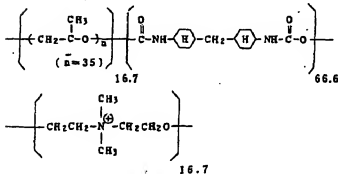


この水性分散液にテトラエチレングリコールメチルエーテル92g、トリエチレングリコール36g、さらに10重量%炭酸カリウム12gを加えて均一にした本発明のインクは東洋インキ131(東洋インキ製)で目詰りなく印通できた。

この本発明のインクは常温(25℃)で粘度7.7.3センチポイズ(cps)、表面張力4.25 dyne/cmであり、1ヶ月の保存においても経時変化はなく、析出は何ら認められなかった。

#### 実施例2

アセトン150gにC.I. Solvent Red 8 (C.I. No. 12715) 6gを溶かし、スターラー攪拌下に下記組成のポリウレタンラテックス(固相分濃度8重量%) 100gを徐々に滴下した。全量滴下後エバポレーターにより溶剤を除去し、染料濃度6重量%の水性分散液を得た。



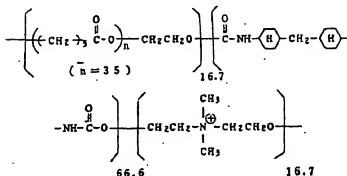
この水性分散液にジエチレングリコールモノブチルエーテル92g、ポリエチレングリコール400 36g、さらに10重量%炭酸カリウム12gを加えて均一にした本発明のインクは東洋イン

キ131で目詰りなく印通できた。この本発明のインクは常温(25℃)で粘度7.6 cps、表面張力3.05 dyne/cmであり、1ヶ月の保存においても経時変化はなく析出物は認められなかった。

#### 実施例3

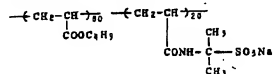
下記組成のポリウレタンラテックス(固相分濃度10重量%) 100gにテトラエチレングリコールメチルエーテル100g、グリセリン37.5gさらにテトラヒドロフラン250gを加え、スターラー攪拌下に青色染料水性分散液[2-tert-butylスルホニル-4-(2-メチルスルホニル-4-ニトロフェニル)-5-(3-ブチルホルミルベンゼンスルホンアミド)-1-ナフトール] 10gを加えた。均一に溶解させエバポレーターにてテトラヒドロフランを除去し、最後に10重量%の炭酸カリウム12.5gを加えて、染料濃度4重量%の水性分散液を得た。この水性分散液にジエチレングリコールモノブチルエーテル92g、ポリエチレングリコール400 36g、さらに10重量%炭酸カリウム12gを加えて均一にした本発明のインクは東洋インキ131で印通したこの本発明のインクは常温

(25℃)で粘度8.0 cpa、張面張力38.3 dyn/cmであり、1ヶ月の保存においても析出物は認められなかった。



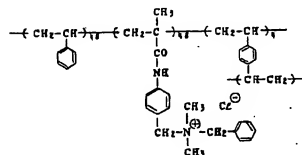
#### 比較例1

ポリウレタナテタツクスを代りの下記組成のビニルポリマーテタツクスを用いる以外は、実施例1を繰り返した。得られたインクは1週間後に多量の析出物が認められた。



#### 比較例2

さらに比較のために、下記組成のビニルポリマーテタツクスを用いて実施例3と同じ操作を行なったところ、脂水性染料は全部は含浸されず一部析出した。なお、含浸された脂水性染料：ポリマーテタツクスの比を求めたところ、0.67:1であった。



#### 実施例4

上記、実施例および比較例で得られたインク組成物を米国特許第4,189,734号明細書第1〜3図記載のインクジェット記録装置を用い、紙-1のパラメータに調整し、インクジェット記録を行なった。これらの結果を表-2に示すが、本発

明のインクがすぐれていることは明らかである。

表 - 1

印刷速度	2000 点/秒
幹圧力	-0.07 PSI
パルスのピーク圧力	25.3 PSI
パルスの電圧	120 V
パルスの幅	110 ns
オリフィスの直径	0.003 inch

以下余白

インク組成	* 紙上での乾燥速度 <sup>1)</sup>	ドットの品質			ノズルでの目詰り 室内温度10時間
		濃度 <sup>2)</sup>	真円度	光沢	
実施例-1のインク	3秒以内	1.61	良	あり	なし
実施例-2のインク	〃	1.49	〃	〃	なし
実施例-3のインク	〃	1.82	〃	〃	なし
比較例-1のインク	〃	1.59	〃	〃	あり
比較例-2のインク	〃	1.30	〃	〃	なし

\* ステータヒト法(JIS P-8122)によるサイズ度が23秒の記録紙。

1) 記録後、手でこすつても損傷のない時間。

2) ページ記録部の各染料の分光反射濃度。